

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-147768

(43)Date of publication of application : 26.05.2000

(51)Int.Cl.

G03F 7/038
C08G 73/12
C08L 79/08
C09D 5/00
C09D179/08
G03F 7/027
H01L 21/027
H05K 3/06

(21)Application number : 10-353761

(22)Date of filing : 07.11.1998

(71)Applicant : PI GIJUTSU KENKYUSHO:KK

(72)Inventor : NAKANO TSUNETOMO
ITAYA HIROSHI
MATSUMOTO SHUNICHI

(54) NEGATIVE PHOTSENSITIVE POLYIMIDE COMPOSITION AND INSULATING FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative photosensitive polyimide composition.

SOLUTION: The negative photosensitive polyimide composition is soluble in solvents and it comprises ≥ 2 units of aromatic diamines in the main chain of polyimide and one of them is the photosensitive aromatic diamine and the other one is the aromatic diamine having a hydrophilic group, and the above photosensitive aromatic diamine has acrylate or methacrylate ester groups as photosensitive groups in the side chains, and this invention includes the image forming method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**Japanese Laid-Open Patent Application No.
147768/2000 (Tokukai 2000-147768)**

A. Relevance of the Above-identified Document

The following is a partial English translation of exemplary portions of non-English language information that may be relevant to the issue of patentability of the claims of the present application.

B. Translation of the Relevant Passages of the Document

[CLAIMS]

[CLAIM 1]

A solvent-soluble negative photosensitive polyimide composition, comprising two or more aromatic diamines in a polyimide main chain, wherein one of the aromatic diamines is photosensitive and another of the aromatic diamines is hydrophilic.

[CLAIM 2]

A negative photosensitive polyimide composition, comprising the aromatic diamines as set forth in claim 1, wherein a photosensitive group of the photosensitive aromatic diamine is included in its side chain as acrylic ester or methacrylic ester.

[CLAIM 3]

The negative photosensitive polyimide composition, comprising the aromatic diamines as set forth in claim 1, wherein a hydrophilic group of the hydrophilic aromatic

THIS PAGE BLANK (USPTO)

diamine is included in its side chain as a carboxyl group or/and a hydroxyl group.

[CLAIM 4]

A negative photosensitive polyimide composition, being obtained by reacting a compound having an acroyl group or a methacroyl group with the polyimide side chain functional group as set forth in claim 3.

[CLAIM 5]

A negative photosensitive polyimide composition, being obtained by reacting hydroxyacrylate, hydroxymethacrylate, glycidylacrylate, and glycidylmethacrylate with polyimide obtained by reacting aromatic diamine having a carboxyl group with the polyimide side chain functional group as set forth in claim 4.

[CLAIM 8]

A negative photosensitive polyimide composition, comprising polyimide serving as a precursor of the negative photosensitive polyimide composition as set forth in claim 1, wherein a molecular weight of the polyimide ranges from 25000 to 400000, preferably from 30000 to 200000 based on polystyrene conversion, and a thermal decomposition starting temperature of the polyimide is 450°C or higher.

[CLAIM 9]

A negative photosensitive polyimide composition,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

being obtained by adding a sensitizer, a photoinitiator, and a copolymerized monomer, as required, to the negative photosensitive polyimide composition as set forth in claim 1.

[CLAIM 11]

A pattern formation method, comprising the steps of: exposing a base material coated with a negative photosensitive polyimide composition by irradiating an ultraviolet ray whose wavelength ranges from 250 to 450nm; and removing an area, having received no ultraviolet ray, with alkaline aqueous solution or/and alkaline aqueous solution containing organic solvent.

[0004]

[OBJECT TO BE ACHIEVED]

An object of the present invention is to provide photosensitive polyimide which allows removal of an unexposed portion with alkaline aqueous solution or alkaline solution containing organic solvent after being cured, thereby carrying out development. Further, the photosensitive polyimide solution has been imidized, so that it is not necessary to perform high temperature heat treatment for imidization after the exposure/development. Thus, unlike the polyamic acid type photosensitive polyimide, the pattern is accurately formed and a size of the resin after the development is accurately controlled, and dehydration reaction less causes the resin to contract,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

so that it is possible to obtain excellent developing property and it is possible to obtain a favorable electric insulation film.

[0005]

[MEANS TO ACHIEVE THE OBJECT].

A solvent-soluble negative photosensitive polyimide composition proposed in the present invention includes three or more aromatic diamines in its polyimide main chain, wherein one of the aromatic diamines is photosensitive, and another of the aromatic diamines is hydrophilic. It is preferable that the negative photosensitive polyimide composition includes a photosensitive group of the photosensitive aromatic diamine in its side chain as acrylic ester or methacrylic ester, and it is preferable that the negative photosensitive polyimide composition includes a hydrophilic group of the hydrophilic aromatic diamine in its side chain as a carboxyl group or/and a hydroxyl group.

[0006]

Further, the negative photosensitive polyimide composition is obtained by reacting hydroxyacrylate, hydroxymethacrylate, glycidylacrylate, and glycidylmethacrylate with polyimide obtained by reacting aromatic diamine having a carboxyl group with the polyimide side chain functional group.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-147768

(P2000-147768A)

(43) 公開日 平成12年5月26日 (2000.5.26)

| (51) IntCl. | 識別記号 | F I | テマコード (参考) |
|---------------|-------|---------------|-------------|
| G 0 3 F 7/038 | 5 0 4 | G 0 3 F 7/038 | 2 H 0 2 5 |
| C 0 8 G 73/12 | | C 0 8 G 73/12 | 4 J 0 0 2 |
| C 0 8 L 79/08 | | C 0 8 L 79/08 | Z 4 J 0 3 8 |
| C 0 9 D 5/00 | | C 0 9 D 5/00 | C 4 J 0 4 3 |
| 179/08 | | 179/08 | Z 5 E 3 3 9 |

審査請求 未請求 請求項の数11 書面 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-353761

(22) 出願日 平成10年11月7日 (1998.11.7)

(71) 出願人 397025417

株式会社ピーアイ技術研究所

横浜市金沢区福浦1-1 横浜金沢ハイテ

クセンタービル5階

(72) 発明者 中野 常朝

千葉県若葉区北大宮台29-4

(72) 発明者 板谷 博

千葉県市川市湊新田二丁目1番25号

(72) 発明者 松本 俊一

神奈川県鎌倉市津西二丁目5番51号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ネガ型感光性ポリイミド組成物及び絶縁膜

(57) 【要約】

【目的】 ネガ型感光性ポリイミド組成物の提供。

【構成】 ポリイミド主鎖中に、2成分以上の芳香族ジアミンを含み、その一つが感光性を有する芳香族ジアミンであり、さらに一つが親水性基を有する芳香族ジアミンである溶剤可溶のネガ型感光性ポリイミド組成物であり、上記感光性を有する芳香族ジアミンとして、その感光性基をアクリル酸エステルないしはメタクリル酸エステルとして側鎖に有するネガ型感光性ポリイミド組成物及び画像の形成法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリイミド主鎖中に、2成分以上の芳香族ジアミンを含み、その一つが感光性を有する芳香族ジアミンであり、さらに一つが親水性基を有する芳香族ジアミンである溶剤可溶のネガ型感光性ポリイミド組成物。

【請求項2】 請求項1の感光性を有する芳香族ジアミンとして、その感光性基をアクリル酸エステルないしはメタクリル酸エステルとして側鎖に有するネガ型感光性ポリイミド組成物。

【請求項3】 請求項1の親水性基を有する芳香族ジアミンとして、その親水性基がカルボキシル基又は／及び水酸基を側鎖とするネガ型感光性ポリイミド組成物。

【請求項4】 請求項3のポリイミド側鎖官能基に、アクロイル基又はメタクロイル基を有する化合物を反応させて得られるネガ型感光性ポリイミド組成物。

【請求項5】 請求項4のポリイミド側鎖官能基に、カルボキシル基を有する芳香族ジアミンを反応したポリイミドにヒドロキシアクリレート、ヒドロキシメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートを反応させて得られるネガ型感光性ポリイミド組成物。

【請求項6】 ラクトンと塩基により生成した酸触媒の存在下に、極性溶媒中で加熱して、酸ジ無水物と芳香族ジアミンをモル比が1.05-0.95となるように加えて、加熱、脱水して得られたポリイミドを変性して得られるネガ型感光性ポリイミド組成物。

【請求項7】 請求項6の触媒を用いて、芳香族ジアミンとテトラカルボン酸ジ無水物のいずれかの成分を多量にして、ポリイミドオリゴマーとし、ついで芳香族ジアミン又は／及びテトラカルボン酸ジ無水物を加えて（全芳香族ジアミンと全テトラカルボン酸ジ無水物のモル比は1.05-0.95である）二段階重縮合した溶剤可溶のポリイミドブロック共重合体を変性して得られるネガ型感光性ポリイミド組成物。

【請求項8】 請求項1のネガ型感光性ポリイミドの前駆体であるポリイミドがポリスチレン換算の重量分子量で2万5000乃至40万、好ましくは3万乃至20万であり、その熱分解開始温度が450度C以上であるポリイミドより変性されるネガ型感光性ポリイミド組成物。

【請求項9】 請求項1のネガ型感光性ポリイミド組成物に、必要に応じて増感剤、光開始剤、共重合モノマーを加えたネガ型感光性ポリイミド樹脂組成物。

【請求項10】 請求項9のネガ型感光性樹脂組成物を製膜したネガ型感光性樹脂フィルム。

【請求項11】 ネガ型感光性樹脂組成物で被覆した基材を、250-450nmの紫外線照射によって画像を露光し、その非照射域をアルカリ水溶液又は／及び有機溶剤含有アルカリ水溶液で除去するパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機溶剤に可溶で、しかも接着性、耐熱性、機械的特性及びフレキシブル性に優れ、光照射によってアルカリ可溶の高感度ネガ型フォトリソストの特性を示す感光性ポリイミド組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、フレキシブル配線板のオーバーコート材や多層基板の層間絶縁膜、半導体工業における固体素子への絶縁膜やパッシベーション膜の成型材料、及び半導体集積回路や多層プリント配線板等の層間絶縁材料は、耐熱性に富むことが要請され、また高密度化、高集積化の要求から感光性を有する耐熱材料が求められている。

【0003】これらの絶縁膜に対してポリイミドが用いられているが、従来では感光性基を有するポリアミク酸が使用されており、露光現像後にポストキュアすることが一般的である（特開平2-50161、特開平4-252227）。これらはイミド化するためにパターンニング後高温加熱が必要であり、基板部品に熱ダメージを与えるため部品製造が制限されることもある。これに対し最近溶剤可溶のネガ型感光性ポリイミドも報告されている（特開平9-100350）。しかし、パターン形成のためには、有機溶剤がされるため現像液に有機溶剤のみを用いることは作業環境や安全衛生面から好ましい事ではない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、光硬化後、アルカリ水溶液ないしは有機溶剤含有アルカリ水溶液で非露光部を除去現像できる感光性ポリイミドを提供する。またこの感光性ポリイミド溶液は、既にイミド化されているため露光・現像後イミド化のための高温加熱処理が不要である。したがって、パターン形成、現像後の樹脂寸法精度は、ポリアミク酸タイプの感光性ポリイミドに比べ、脱水反応に伴う樹脂の収縮が少ないため、優れた解像性が得られ、且つ良質な電気絶縁膜が得られる。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明で提案するところのネガ型感光性ポリイミド組成物は、ポリイミド主鎖中に、三成分以上の芳香族ジアミンを含み、その一つが感光性を有する芳香族ジアミンであり、さらに一つが親水性基を有する芳香族ジアミンである溶剤可溶のネガ型感光性ポリイミド組成物であり、上記の感光性を有する芳香族ジアミンとして、その感光性基をアクリル酸エステルないしはメタクリル酸エステルとして側鎖に有するネガ型感光性ポリイミド組成物が好ましく、上記の親水性基を有する芳香族ジアミンとして、その親水性基がカルボキシル基又は／及び水酸基を側鎖とするネガ型感光性ポリイミド組成物が好ましい。

【0006】また、上記のポリイミド側鎖官能基に対し、アクリロイル基又はメタクロイル基を有する化合物を反応させて得られるネガ型感光性ポリイミド組成物であり、さらに上記のポリイミド側鎖官能基に対し、カルボキシル基を有する芳香族ジアミンを反応したポリイミドにヒドロキシアクリレート、ヒドロキシメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートを反応させて得られるネガ型感光性ポリイミド組成物である。

【0007】また、本発明で提案するところのネガ型感光性ポリイミド組成物は、ラクトンと塩基により生成した酸触媒の存在下に、極性溶媒中で加熱して、酸ジ無水物と芳香族ジアミンをモル比が1.05-0.95となるように加えて、加熱、脱水して得られたポリイミドを変性して得られるネガ型感光性ポリイミド組成物であり、上記の触媒を用いて、芳香族ジアミンとテトラカルボン酸ジ無水物のいずれかの成分を多量にして、ポリイミドオリゴマーとし、ついで芳香族ジアミン又は/及びテトラカルボン酸ジ無水物を加えて（全芳香族ジアミンと全テトラカルボン酸ジ無水物のモル比は1.05-0.95である）二段階重縮合した溶剤可溶のポリイミドブロック共重合体を変性して得られるネガ型感光性ポリイミド組成物である。

【0008】また、上述のネガ型感光性ポリイミドの前駆体であるポリイミドがポリスチレン換算の分子量で2万5000乃至40万、好ましくは3万乃至20万であり、その熱分解開始温度が450度C以上であるポリイミドより変性されるネガ型感光性ポリイミド組成物であり、上述のネガ型感光性ポリイミド組成物に、必要に応じて増感剤、光開始剤、共重合モノマーを加えたネガ型感光性ポリイミド樹脂組成物である。さらに、上記のネガ型感光性樹脂組成物を製膜したネガ型感光性樹脂フィルムは有効であり、上記のネガ型感光性樹脂組成物で被覆した基材を、250-450nmの紫外線照射によって画像を露光し、その非照射域をアルカリ水溶液又は/及び有機溶剤含有アルカリ水溶液で除去するパターン形成方法も有効である。

【0009】本発明の感光性ポリイミドは、二段階重縮合した溶剤可溶のブロック共重合ポリイミドを溶剤から分離することなく、感光成分としてのアクリロイル基やメタクロイル基含有化合物を、ブロック共重合ポリイミドに添加して加熱反応して製造することができる。

【0010】本発明においては、ラクトンと塩基と水の次の平衡反応を利用した触媒系を用いることを特長とする。 $\{\text{ラクトン}\} + \{\text{塩基}\} + \{\text{水}\} = \{\text{酸基}\} + \{\text{塩基}\}$ - この $\{\text{酸基}\} + \{\text{塩基}\}$ - 系を触媒として、140-180度Cに加熱してポリイミド溶液を得る。生成する水は、トルエンと共沸させて反応系外へ除く。反応系のイミド化が終了した時点で、塩基はラクトンになり、触媒作用を失うと同時にトルエンと共に反応系外へ

除かれる。この方法によるポリイミド溶液は、上記触媒物質が、反応後のポリイミド溶液に含まれないため高純度のポリイミド溶液として、そのまま工業的に使用可能となる。

【0011】本発明において、ポリイミドの側鎖に感光性基としてアクリロイル基、メタクロイル基を付加するには、ポリイミド成分の一つとしてジアミノ安息香酸を使用し、アクリロイル基、メタクロイル基含有アルコール化合物をポリイミド溶液にラクトンと塩基と共に添加することによってエステル化することができる。アクリロイル基、メタクロイル基が、熱によってゲル化しないように、ゲル化防止剤の添加はもとより、なるべく低温で、望ましくは100度C以下で反応を行うことが好ましい。

【0012】また、同様にポリイミドの側鎖にアクリロイル基、メタクロイル基を付加させるには、アクリロイル基、メタクロイル基含有エポキシ化合物を通常の反応条件でエステル化することによって、アクリロイル基、メタクロイル基付加反応ができる。この場合、アクリロイル基、メタクロイル基が、熱によってゲル化しないように、ゲル化防止剤の添加はもとより、なるべく低温で、望ましくは100度C以下で反応を行うことが好ましい。本発明のネガ型感光性ポリイミド組成物に光開始剤を添加し、この溶液を基材に塗布乾燥させ、1-50ミクロンの膜厚で得られた塗膜にネガフィルムを密着させ、超高圧ランプを用い、紫外線照射し、アルカリ水溶液で現像すると露光部が光硬化したフォトレジストパターンが得られる。

【0013】本発明は、感光性ポリイミド組成物の光硬化物として電子配線基板の回路の層間絶縁膜や保護膜として形成可能で、膜厚が1-50ミクロンで直径10ミクロンのビアホール形成が可能であり、耐ハンダ耐熱性が260-300度Cであることを特長とする絶縁膜に関するものである。

【0014】本発明の感光性ポリイミドに使用される酸ジ無水物としては、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物、ピロメリット酸ジ無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸ジ無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸ジ無水物、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸ジ無水物、3, 4, 3', 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸ジ無水物、ビスクロ(2, 2, 2)-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸ジ無水物、4, 4'-{2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン}ビス(1, 2-ベンゼンジカルボン酸ジ無水物)等があげられ、これらが単独、又は2種類以上の組み合わせで使用されるが、酸ジ無水物、芳香族ジアミンを選びポリイミドにする場合、これらの組み合わせが溶剤可溶

となる組成を選ぶ必要がある。

【0015】本発明の感光性ポリイミドに使用される芳香族ジアミンとしては、感光性基としてのカルボン酸の塩基性酸アミドと共に使用されるジアミンであって、例えば、4,4'-（又は、3,4'-、3,3'-、2,4'-）ジアミノ-ビフェニルエーテル、4,4'-（又は、3,4'-、3,3'-、）ジアミノ-ジフェニルメタン、4,4'-（又は、3,4'-、3,3'-、）ジアミノ-ジフェニルスルホン、4,4'-（又は、3,4'-、3,3'-、）ジアミノ-ジフェニルサルファイド、1,4-（又は1,3-）ジアミノベンゼン、2,4-（又は2,5-）ジアミノトルエン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジニトロ-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、1,5-ジアミノナフタレン、ビス-4-アミノフェノキシ（又は、ビス-3-アミノフェノキシ）1,4-ベンゼン、ビス-3-アミノフェノキシ（又は、ビス-3-アミノフェノキシ）1,3-ベンゼン、ビス-4-アミノフェノキシ（又は、ビス-3-アミノフェノキシ）ジフェニルスルホン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-ビス-4（4'-アミノフェニル）プロパン、2,2-ビス-4（4'-アミノフェノキシ）フェニルプロパン、ジアミノシラン化合物等があげられる。これらは、単独でも2種以上でも組み合わせて使用される。

【0016】本発明の感光性ポリイミドは、極性の有機溶媒が使用される。これらの有機溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、テトラメチル尿素等があげられる。また、上記感光性ポリイミド溶液の希釈剤としては、溶解性を著しく減じないような溶剤、例えば、ジオキサン、ジオキソラン、ガンマ-ブチロラクトン、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸メチル、アニソール、酢酸エチル等があげられるが、特にこれらに限定されない。

【0017】感光性ポリイミド樹脂溶液は、極性溶媒中ほぼ等量のテトラカルボン酸ジ無水物と芳香族ジアミンを加えて酸触媒の存在下、140-180度Cに加熱し、生成する水をトルエン、キシレン等と共に共沸して系外へ除いて生成される。酸成分、ジアミン成分の種類を組み合わせることによって溶剤可溶のポリイミドが合成される。

【0018】溶剤可溶型の感光性ポリイミドは、特にブロック共重合ポリイミドにすることによって溶解性を増し、接着性、機械的特性、低誘電率化等の特性をポリイミド自身に付与して、使用目的を拡大することができる。また、ブロック共重合ポリイミドは、テトラカルボ

ン酸ジ無水物、芳香族ジアミンの組み合わせによって、多様の性質を有するポリイミドを得ることができる。

【0019】本発明の感光性ポリイミドは、芳香族テトラカルボン酸ジ無水物と等モルのジアミンによって合成されるポリイミドにおいて、そのジアミン成分として3,5-ジアミノ安息香酸や、2,4-ジアミノ安息香酸を5-85モル%使用し、合成されたポリイミド溶液中に酸触媒と熱重合防止剤の存在下、減圧条件のもとで100度C以下に加熱して、生成する水を形がいへ除いて溶剤可溶型の感光性ポリイミドとすることができる。

【0020】本発明の感光性ポリイミド溶液組成物は、ポリマーである固体分濃度が20-50%であることが望ましい。感光性ポリイミド溶液には、本発明の感光性ポリイミドに光増感剤を付与してパターン解像の感度を高めることができる。この光増感剤としては、特に限定されないが、例えば、ミヒラケトン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、2-メチルアントラキノン、2-ヒープチルアントラキノン、1,2-ベンゾ-9,10-アントラキノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、チオキサントン、1,5-アセナフテン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、7-ベンジル-1,2-ジメチルアミノ-1-（4-ホルリノフェニル）ブタン-1,1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等が用いられる。さらに、通常の感光性ポリイミドの中に添加される改質剤、例えば、カップリング剤、可塑剤、膜形成樹脂、界面活性剤、安定剤、スペクトル感度調節剤等が用いられる。

【0021】本発明の上記光重合可能な化合物としては、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、N,N'-メチレンビスアクリレート、N,N'-メチレンビスメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、1,3,5-トリアクロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、トリス（ヒドロキシエチルアクロイル）イソシアヌレート等を挙げることが出来る。

【0022】本発明の感光性ポリイミドが使用される基材としては、半導体ディスク、シリコンウエハー、ゲルマニウム、ガリウム砒素、ガラス、セラミック、銅箔、プリント基板等であり、上記感光性ポリイミド樹脂をワニス、または接着性のフィルム形態として、直接基材の上に、被覆または接着して用いられる。

【0023】被覆は、通常、浸漬、噴霧、ロール塗り、又はスピンコーティング等の方法によって行われる。また、接着フィルムは、通常熱圧着することによって、均

一な被膜製品とすることができる。これらの方法によって、本発明の感光性ポリイミドは、0.1乃至200ミクロンの厚さを有する塗膜層、及びレリーフ構造を作るのに有効に使用できる。

【0024】多層回路における薄膜は、例えば一時の間に合わせ用のフォトレジストとして、または絶縁膜層もしくは誘電層として使用される場合、0.1乃至5ミクロンの厚さを必要とする。厚い層、例えば、不動層としての使用のためには、半導体記憶要素をアルファ放射線から保護するために10-200ミクロンの厚さを必要とする。感光性ポリイミドを基材に塗布した後、これを80乃至120度Cの温度範囲で予備乾燥する。オープン又は加熱プレートが使用されるが、赤外線ヒーターによる加熱が望ましい。この場合の乾燥時間は、5-20分間程度である。

【0025】この後、感光性ポリイミド層は、放射を受ける。普通の場合、紫外線が用いられるが、高エネルギー放射線、例えば、X線または電子ビーム或いは超高圧水銀灯の高出力発振線等を使用することもできる。照射又は露光はマスクを介して行うが、放射線ビームを感光性ポリイミド層の表面に当てることもできる。普通、放射は、250-450nm、好ましくは300-400nmの範囲における波長を発する紫外線ランプを用いて行われる。露光は単色、又は多色的な方法を用いても良い。市販で入手できる放射装置、例えば接触および層間露光器、走査投光型装置、またはウェハーステッパを使用することが望ましい。

【0026】露光後、パターンはフォトレジスト層の照射域を、アルカリ性の現像液で感光性層を処理することにより、照射域の部分を取り除く事ができる。これら処理は、例えば、浸漬するか又は加圧噴霧することにより基材の露光部分を溶出させることによって可能となる。これらの現像時間は、露光エネルギー、現像液の強さ、現像の形式、予備乾燥温度、及び現像剤の処理温度等に依存する。一般には、浸漬現像においては、1-10分間程度であり、噴霧現像処理では10-40秒間程度である。現像は、不活性溶剤、例えばイソプロパノール、又は脱イオン水中への浸漬又はそれらの噴霧によって停止される。

【0027】本発明のネガ型感光性ポリイミドは、0.5-200ミクロンの層の厚さを有するポリイミド被膜、及び鋭い輪郭のつけられたレリーフ構造を作ることができる。本発明の感光性ポリイミドは、完全な線状ポリイミドから出来ているため水や熱に対して変化せず、保存安定性が良い。従って、感光性フィルムとして使用可能である。また、パターンの現像後は、従来のポリアミク酸分子のようなポストベーク温度250-450度Cの加熱処理は必要でなく、120-200度Cの加熱乾燥によって、溶剤を飛散させるだけでよい。また、パターン形成後のポリイミド膜は、強靱で高温耐熱

性、機械的特性に優れている。

【0028】

【実施例】以下いくつかの実施例をあげて本発明を詳しく説明する。なお、種々の酸ジ無水物、芳香族ジアミンの組み合わせによって、特性のある感光性ポリイミドが得られるから、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

実施例1

ステンレススチール製の碇型攪拌器を取り付けた1リットルのセバラブル3つ口フラスコに、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付ける。

【0029】窒素ガスを通しながら、ピシクロ-(2,2)-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸ジ無水物(Aldrich社製品、分子量284.19、以下BCDという)12.41g(50ミリモル)、3,5-ジアミノ安息香酸(以下DABZという)15.21g(100ミリモル)、 γ -バレロラクトン1.2g(12ミリモル)及びピリジン1.9g(24ミリモル)、N-メチルピロリドン100g、トルエン20gを仕込む。室温で窒素雰囲気下で180rpmで30分攪拌した後、180°Cに昇温し、180rpmで1時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。ついで、室温に冷却し、ピロメリット酸無水物(以下PMDAという)21.81g(100ミリモル)、ビス{4-(3-アミノフェノキシ)フェニル}スルホン(以下m-BAPSという)21.63g(50ミリモル)、N-メチルピロリドン163g、トルエン20gを仕込む。室温で窒素雰囲気下で180rpmで0.5時間攪拌した後、180°Cに昇温し、180rpmで5時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

【0030】このようにして得られたポリイミド溶液は、242.4であった。このポリイミドの分子量を、高速液体クロマトグラフィー(東ソ製品)で測定したところ、スチレン換算分子量は、重量平均分子量(Mw)149,000、Mw/Mn=2.43(Mnは数平均分子量を表す)であった。

【0031】このポリイミド溶液の80.8gを上記ステンレススチール製の碇型攪拌器を取り付けた1リットルのセバラブル3つ口フラスコに仕込む。ポリイミド分子中のDABZ含有量を5.07gと想定し、その50%を2-ヒドロキシエチルメタクリレート(以下2-HEMという)でエステル化してポリイミドをアクリル化する。ついで、2-HEMを2.17g(16.67ミリモル)加え、さらに触媒としてP-トルエンスルホン酸0.1g、重合防止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル0.4g、N-メチルピロリドン100g、トルエン20gを追加し、空気気流中100°Cで3時間反応させた。反応混合液をメタノールで満たされたディスペンサーに注入し、激しくミキシングすること

により、ポリイミドポリマーをおが屑状に析出分離することができた。分離、洗浄、乾燥後のポリマー収量は35.0gであった。得られたアクロイル化ポリイミドをIRスペクトルで観察した所、反応前のポリイミドに比べ1700cm⁻¹付近にエステルのショルダーが確認できた。

【0032】感光液の配合

アクロイル化ポリイミド500mgと1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン70mg、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-168mg、及びペンタエリスリトールテトラアクリレート100mgをN-メチルピロリドン136mgに溶解させた。

【0033】膜形成と評価

スピンコーターを用い、アルミ板上に上記感光液を塗布し、25℃で真空下で10分間乾燥した。膜厚40ミクロンの塗膜上に200-10ミクロンのラインアンドスペースのテストパターンを密着させて高圧水銀ランプを用い、2.0J/cm²の照射を行い、1%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中に浸漬し、未硬化部分を超音波洗浄を行い、未露光部を洗い流したところ、ショルダーを有する10ミクロンまでの加工性が確認できるネガパターンが得られた。

【0034】実施例2

実施例1と同様に操作する。PMDA21.8g(100ミリモル)、ジアミノシラン化合物(信越化学工業株式会社製品X-22-161AS、分子量900)45.0g(50ミリモル)に、γ-バレロラクトン0.6g(6ミリモル)及びピリジン3.2g(40ミリモル)、N-メチルピロリドン150g、トルエン30gを仕込む。室温で窒素雰囲気下で180rpmで30分攪拌した後、180℃に昇温し、180rpmで1時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。室温に冷却し、BCD24.8g(100ミリモル)、m-BAPS21.6g(50ミリモル)、N-メチルピロリドン168g、トルエン30gを仕込む。室温で窒素雰囲気下で180rpmで0.5時間攪拌した後、180℃に昇温し、180rpmで5時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。上記共重合ポリイミドの含有カルボン酸に対し70%に相当する70ミリの2-HEM10.6g、さらに触媒としてP-トルエンスルホン酸0.35g、重合防止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル0.74g、N-メチルピロリドン80g、トルエン40gを追加し、減圧下で70℃で4時間反応させた。反応混合液をメタノールで満たされたディスペンサーに注入し、激しくミキシングすることにより、ポリイミドポリマーをおが屑状に析出分離することができた。分離、洗浄、乾燥後のポリマー収量は122.4gであった。

【0035】上記のアクロイル化ポリイミド201mg

と1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン55mgをN-メチルピロリドン410mgに溶解させた。

膜形成と評価

バーコーターを用い、銅板上に上記感光液を塗布し、25℃で真空下で10分間乾燥した。膜厚10ミクロンの塗膜上に200-10ミクロンのラインアンドスペースのテストパターンを密着させて高圧水銀ランプを用い、3.0J/cm²の照射を行い、トリグリム/水が2/1の水溶液中に浸漬し、未硬化部分を超音波洗浄を行い、未露光部を洗い流したところ、ショルダーを有する10ミクロンまでの加工性が確認できるネガパターンが得られた。

【0036】実施例3

実施例1と同様に操作する。BCD24.82g(100ミリモル)、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニル(和歌山精化株式会社製品、分子量216.2、以下HOABという)10.81g(-50ミリモル)に、γ-バレロラクトン0.6g(6ミリモル)及びピリジン3.2g(40ミリモル)、N-メチルピロリドン100g、トルエン30gを仕込む。室温で窒素雰囲気下で180rpmで30分攪拌した後、180℃に昇温し、180rpmで1時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。室温に冷却し、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物(以下BTDAという、分子量322.23)16.11g(50ミリモル)、DABz7.61g(50ミリモル)、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(和歌山精化株式会社製品、分子量410.52、以下BAPPという)20.53g(50ミリモル)、N-メチルピロリドン198g、トルエン30gを仕込む。室温で窒素雰囲気下で180rpmで0.5時間攪拌した後、180℃に昇温し、180rpmで5時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除くことによって、重量平均分子量60,070、Mw/Mn2.02のブロック共重合ポリイミドを合成した。上記共重合ポリイミドの含有カルボン酸に対し100%以上に相当する過剰の2-HEM52.0g(400ミリモル)、さらに触媒としてP-トルエンスルホン酸0.15g、重合防止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル0.40g、N-メチルピロリドン52g、トルエン40gを追加し、減圧下で70℃で4時間反応させた。上記反応混合液をメタノールで満たされたディスペンサーに注入し、激しくミキシングすることにより、ポリイミドポリマーを嵩高い状態で析出分離することができた。さらにこの固形物を50℃のN-メチルピロリドン4.5Lの中に溶解させ、メタノールに注入して粉末状のアクロイル化ブロック共重合ポリイミドを得た。

【0037】上記のアクロイル化ポリイミド215mgを、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンとベンゾフェノンの1/1の混合物40mgにN-メチル

ピロリドン900mgを加えた溶液に溶解させた。

膜形成と評価

バーコーターを用い、銅板上に上記感光液を塗布し、25℃で真空下で10分間乾燥した。膜厚10ミクロンの塗膜上に200-10ミクロンのラインアンドスペースのテストパターンを密着させて高圧水銀ランプを用い、2.0J/cm²の照射を行い、1%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中に浸漬し、未硬化部分を超音波洗浄を行い、未露光部を洗い流したところ、ショルダーを有する10ミクロンまでの加工性が確認できるネガパターンが得られた。

【0038】実施例4

実施例1と同様に操作する。BCD24.82g(100ミリモル)、DABz7.60g(50ミリモル)に、γ-バレロラクトン0.6g(6ミリモル)及びピリジン3.2g(40ミリモル)、N-メチルピロリドン100g、トルエン30gを仕込む。室温で窒素雰囲気下で180rpmで30分攪拌した後、180℃に昇温し、180rpmで1時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。室温に冷却し、PMDA10.91g(50ミリモル)、BAPP20.522g(50ミリモル)、N-メチルピロリドン134g、トルエン20gを仕込む。室温で窒素雰囲気下で180rpmで0.5時間攪拌した後、180℃に昇温し、180rpmで5時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除くことによって、酸無水物を分子鎖の末端に有するブロック共重合ポリイミドを合成した。上記ブロック共重合ポリイミド溶液に3,5-ジメチル安息香酸エチルメタアクリル酸エステル13.21g(50ミリモル)とハイドロキノンモノメチルエーテル1.05gを追加工し、室温で1.5時間反応させポリイミドアミド酸溶液を得た。引き続き、同一反応器に室温下に無水酢酸53.1g(500ミリモル)、ピリジン20.0g、N-メチルピロリドン50.0gを1時間で滴下し、さらに14時間攪拌してイミド化溶液を得た。上記イミド*

*化溶液をメタノール2Lに注入し、激しく攪拌後、濾過した。この淡黄色粉末ポリイミドは、さらにメタノール2Lで激しく攪拌し、濾過した。この操作を繰り返し室温で乾燥して感光性ポリイミド54.0gを得た。重量平均分子量は、7808、Mw/Mnは1.37であった。

【0039】上記粉末ポリイミド126mgに2-ベンジル-2-ジメチルアミノ1-(4-モルフォリノフェノール)-ブタノン-143g及びベンタエリスリトールテトラアクリレート40mgを添加してワニスを得た。

膜形成と評価

バーコーターを用い、銅板上に上記感光液を塗布し、25℃で真空下で10分間乾燥した。膜厚5ミクロンの塗膜上に200-10ミクロンのラインアンドスペースのテストパターンを密着させて高圧水銀ランプを用い、3.0J/cm²の照射を行い、1%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中に浸漬し、未硬化部分を超音波洗浄を行い、未露光部を洗い流したところ、ショルダーを有する10ミクロンまでの加工性が確認できるネガパターンが得られた。

【0040】

【発明の効果】以上の通り、本発明によれば、ポリイミド主鎖中に、2成分以上の芳香族ジアミンを含み、その一つが感光性を有する芳香族ジアミンであり、さらに一つが親水性基を有する芳香族ジアミンである溶剤可溶のネガ型感光性ポリイミド組成物であり、上記感光性を有する芳香族ジアミンとして、その感光性基をアクリル酸エステルないしはメタクリル酸エステルとして側鎖に有するネガ型感光性ポリイミド組成物は、紫外線照射により極めて良好な画像解像度を示した。また、高温度耐熱性、電気絶縁性、接着性を有した絶縁膜となり、半導体や電子部品等の製造分野に幅広く利用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターコード (参考)

G 0 3 F 7/027

G 0 3 F 7/027

H 0 1 L 21/027

H 0 5 K 3/06

H

H 0 5 K 3/06

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R

F ターム (参考) 2H025 AA02 AA04 AA10 AA14 AA20
AB15 AB16 AB17 AC01 AD01
BC14 BC31 BC34 BC43 BC69
BC81 BC85 BC86 BC92 CA00
EA03 FA17
4J002 CM041 EE036 EE046 EE056
EH077 EN097 EP027 EU187
EU236 FD206 GD00 GP00
4J038 DJ021 GA01 NA11 NA12
NA14 NA18 PA17
4J043 PA08 PA09 PC016 PC086
PC116 PC136 QB15 QB26
QB31 RA35 SA03 SA06 SA42
SA43 SA52 SA62 SA71 SA72
SB01 SB02 SB03 TA22 TB01
TB02 TB03 UA062 UA082
UA121 UA122 UA131 UA132
UA141 UA151 UA261 UA262
UA362 UA412 UA662 UA672
UB011 UB062 UB121 UB122
UB131 UB151 UB152 UB281
UB301 UB302 UB311 UB401
UB402 VA011 VA012 VA022
VA031 VA041 VA051 VA062
VA071 VA081 VA091 VA092
XA03 XA14 XA16 XA19 XB02
XB17 XB19 XB20 XB35 YA06
YB06 YB19 YB21 ZA21 ZB22
5E339 BE11 CC01 CC02 CC10 CD01
CE14 CF16 CF17 DD02 DD04
GG01